

抄 録

—原 料—

新しい鉍石処理プラントにおけるプロセス制御計算機の導入

(G. ELEMING, et al.: Stahl u. Eisen, 95(1975)15, pp. 677~683)

Arbed 社の Esch-Belval (Luxemburg) 工場におけるベッディング・ヤードと二基の焼結機 (320m²と400m²) を備えた新しい鉍石処理プラントは 1971 年から 1973 年にかけて順次稼働開始した。このプラントは必要な限りの計測・制御装置およびプロセス制御計算機を備えている。計算機は、データの収集・記録の機能を持つと同時に、それによりプロセスの解析を行ない、更に焼結プロセスのダイナミック制御モデルの開発を積極的に推進できるように企画・設計された。

このプラントの製品である焼結鉍に要求される重要な性質は、1) 望ましい一定の塩基度を持つこと、2) 輸送中および高炉において十分な強度を持つこと、3) 高い還元性を持つことであり、さらにその生産量が、高炉の 100% 焼結鉍操業に十分であることが望ましい。

このため計算機は、1) ベッディングする焼結原料の塩基度の管理、および 2) 焼結鉍の Fe²⁺ 含有量の管理を行なっている。1) の管理については、ベッディングする鉍石の諸データ収集と自動サンプリングを行なうことにより、一定時間ごとに配合比率を指令する。これにより塩基度のばらつきがわずかになつている。2) の管理については Permagnag の測定データに基づいて、返鉍のバランス制御のアルゴリズムの中で、返鉍の量を適切に変化させる。このシステムの特徴は、以下の二点である。第一に、アナログ装置では実現困難なほど大きな時定数を、計算機によって実現していること。第二に、Permagnag の自動測定データの校正を、適宜入力される人手による分析データを使って、計算機が自動的に行なっていることである。この Fe²⁺ の管理により焼結鉍の還元性・強度・歩留りはいずれも改善された。具体的には焼結鉍の Fe²⁺ のばらつきは標準偏差で 0.91% から 0.56% に下がった。これはコークス原器位で 2 kg/焼結鉍 t、高炉コークス原器位で 1.75 kg/焼結鉍 t に相当する。(伏見直哉)

—耐火物—

MgO-FeO-Fe₂O₃ 固溶体と酸素間の平衡

(P. M. VALET, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 46(1975)6, pp. 383~388)

MgO 結晶格子中へ Fe³⁺ が入る場合、鉄イオンがどの位置を占めるかについての従来提案されているモデルを実験的に検討した。試料は純 MgO と純 Fe₂O₃ の粉末を混合しペレットに加圧成形したものを用いた。Fe₂O₃ の含有量は 5~89.6% である。この試料を所定の酸素分圧 (p_{O₂}) を有する O₂-N₂ 混合ガス中あるいは CO-CO₂ 混合ガス中で 900~1500°C の一定温度で 48

hr 加熱する。その後、試料は X 線で相の同定を行なったのち、重量測定と Fe²⁺ と Fe³⁺ の滴定によつて Mg²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺ の含有量を決定した。

今、 $A = n_{Mg^{2+}} / (n_{Fe^{2+}} + n_{Fe^{3+}})$ 、 $\alpha = n_{Fe^{3+}} / (n_{Fe^{3+}} + n_{Fe^{2+}})$ 、(n はモル数) とすると、各モデルにおける p_{O₂}、α および A の間に次の関係がある。

モデル I : 化合物が存在せず金属イオンが均一に分布している。

$$p_{O_2}^{1/2} \cdot K_1 = \alpha^3 / [(1-\alpha)^2(2+2A+\alpha)]$$

モデル II : Fe³⁺-空孔子-Fe³⁺ 化合物、Fe²⁺ および Mg²⁺ が均一に分布し、これら相互間では化合物を作らない。

$$p_{O_2}^{2/3} \cdot K_2 = \alpha(2+2A+\alpha) / (1-\alpha)^2$$

モデル III : 化合物とイオンの相互間でさらに化合物を作る。

$$p_{O_2}^{1/2} \cdot K_3 = [\alpha(2+2A+\alpha) / (1-\alpha^2)] / [\exp\{3\alpha(1+A)\} / (2+2A+\alpha)(1-\alpha+A)] / \{(2-3\alpha+2A) / (2-2\alpha+2A)\}^3]$$

モデル IV : テトラヘドラルサイトを占めるイオンを有する化合物。

$$p_{O_2}^{1/2} \cdot K_4 = \alpha^2(2+2A-\alpha) / [(2+2A+\alpha)^{0.255} (2+2A-2\alpha)^2(24+24A-35\alpha)^{0.745}]$$

(K₁, K₂, K₃, K₄ は定数)

実験結果から上記のモデルを検討すると、次の結果となつた。

- 1) モデル I は実験結果に合わない。
- 2) $n_{Mg} / (n_{Mg} + n_{Fe}) > 0.8$ ではモデル II がよく合う。
- 3) $n_{Mg} / (n_{Mg} + n_{Fe}) < 0.6$ では、K₃ が組成によつて変動しうる。という仮定をみとめるならばモデル III に合う。
- 4) モデル IV は実験結果に合わない。したがつて Fe³⁺ はオクタヘドラルサイトにのみに存在する。

(雀部 実)

—燃料および熱—

鉄鋼製造における水素の使用

(R. S. BARNES: Iron and Steel Intern., 48(1975)3, pp. 227~230)

水素ガスは、天然ガス、高炉ガス、コークス炉ガスや重油のかわりとして使用することができる。その用途は、還元剤としてのみならず、すべての加熱炉の燃料となり得る。鉄鋼業にとつて、水素ガス使用の最大の利点は、それが熱化学的あるいは電気化学的に製造されるによらず、硫黄を含む可能性が非常に低い点にある。

高炉操業に水素ガスを使用する場合、それを羽口より注入すると、有益な還元剤とはなり得るものの、還元反応が吸熱であるため、熱を何らかの方法で補償しないかぎり、冷え込みを起こすと考えられる。したがつて、最良の使用法は、約 1000°C に予熱したガスを熔融帯の上に設けた補助羽口より吹き込むことである。100% 水素

ガスを吹き込む場合、計算によれば、470m³/tの割合で吹き込み、それによつて140kg/t(約25%)のヨークスが節約でき、高炉の生産性は約30%上がることが期待できる。水素ガスの予熱は、高炉の炉頂ガスを燃やすか、過剰の水素ガスを燃やすかして行なう。そのためには、78m³/tの水素が余分に必要となる。(熱効率を80%と仮定して)一方、スクラップのコストアップや不純物元素の蓄積の観点より、直接還元による海綿鉄の生産が注目されて来た。海綿鉄を水素ガスによつて作る場合、必要最小限のエネルギーは2150Mj/tで、その値はCOガス還元の場合について低い値である。水素ガスによる還元は、その速度の観点からすれば、有利であるが、反応が吸熱反応であることを考えると、発熱反応を伴うCOガスを混合した方がよいかどうかは、まだ残された問題である。近年原子力の鉄鋼業への応用が考えられているが、それは、発電や水素ガスの予熱法として有望である。

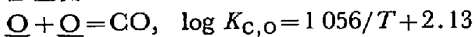
水素ガスの製造法としては、天然ガスの再生や、電力コストが低くなれば、水の電解があるが、後者の場合には製鋼に要する酸素ガスが副産物として安く入手できないことも余得となるであろう。(川上正雄)

—製 銑—

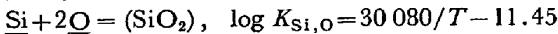
酸素分圧測定法を用いた鉄-炭素-ケイ素-酸素系溶融体中のシリカ還元の平衡定数の決定

(A. MIHAJLOVIC: Arch. Eisenhüttenw., 46(1975)6, pp. 377~382)

Fe-C-Si-O系の銑鉄組成付近における酸素との反応は、低温側では



の反応が優先し、高温側では



の反応が優先する。 a_{C} と a_{Si} が温度によつて変動しないときには、 p_{CO} と a_{SiO_2} が一定ならば合金中の a_{O} を温度の関数として測定すると $\log a_{\text{O}}$ と $1/T$ の関係は勾配の異なる2本の直線となり、この交点の温度を遷移温度(T_U)と定義する。本研究は酸素濃淡電池を用い、Fe-C-Si-O系合金中の a_{O} を温度の関数として測定し T_U を求め、 $\underline{\text{C}}$ と $\underline{\text{Si}}$ を化学分析して文献値を用いて a_{C} と a_{Si} になおし、 T_U 付近におけるシリカ還元の平衡定数を決めた。

合金はスピネル製のつぼ中で誘導加熱により溶解し、ムライトを固体電解質とする次の構造を有する酸素濃淡電池を用いて合金中の酸素の活量を測定した。

空気 | Pt-10%RhPt || ムライト || Fe-C-Si-O合金 | Fe 使用した試料の組成は $\underline{\text{C}} = 2.00 \sim 4.00\%$ 、 $\underline{\text{Si}} = 1.56 \sim 3.80\%$ である。実験温度は1300~1520°Cである。

T_U 直上付近(1350~1500°C)でのシリカの還元平衡定数 $K_{\text{C},\text{Si}}$ は

$$\log K_{\text{C},\text{Si}} = -31720/T + 17.64$$

で与えられる。この結果を高温に外挿すると、KIRKWOODらの結果とよく一致した。また、本研究結果および文献値を用いて、気相の酸素ガスが合金中に溶解する際の反応の平衡定数 K_{O}^{g} を計算すると

$$\log K_{\text{O}}^{\text{g}} = 5203/T + 0.28$$

となる。また、酸素の溶解の標準生成自由エネルギー変化 ΔG は、

$$\Delta G = -23800 - 1.28T$$

となつた。

(雀部 実)

焼結プロセス制御方式の関究

(A. Poos und J. LÜCKERS: Stahl U. Eisen, 95(1975)15, pp. 683~689)

1966年から'68年にかけて、ベルギー金属学中央研究所(CRM)は、焼結プロセスの自動制御方式に関する論文を発表したが、'69年以後、この方式を適用した設備は、計画・建設中のものも含め、8個所に及んでいる。

本方式では、焼結格子に落ちる前の混合原料の通気度を自動サンプリングにより測定し、その値を用いて添加水量の調整を行なっている。通気度自体は絶対水分値とは言えないが、他の水分測定方法、例えば中性子水分計によるものが、種々の妨害因子の影響を受けやすいという事実から、水分の相対指示値として用いることにした。最近、通気度と水分との関係が明確化され、この水分間接測定方法は確実なものとなつた。

又、焼結銲の品質が、その混合原料中他の成分が不変ならば、マグネタイト量に大きく依存することに注目して、出来上がった焼結銲の磁気測定を行ない、この測定値によつて、原料に混合する粉コークスの量を調節する。

本方式では、実用化初期段階には、小型専用アナログ計算機が用いられていたが、最近ではデジタル計算機が広く利用されている。

種々の実験や平常のライン操業を通して、混合原料の幅方向の着火均一性が焼結銲の品質に重大な影響を及ぼすことが確かめられたので、この均一性をチェックするための、放射温度計と記録計とを連結した装置を開発した。ただし本装置は、飽くまでも監視用として使用されるもので、制御ループとは別個に設置される。

(一場俊幸)

—製 鋼—

電弧炉製鋼の際の気相中への脱硫

(O. GROSS, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 46(1975)5, pp. 311~315)

アーク炉において造滓材を酸素ガスとともに吹き込んだ場合に脱Pと同時に進行する脱S現象を解析し、気相中への脱Sについて検討した。

まず、スラグ脱Sに関して酸素ガス吹込み末期の塩基度を5~6に調整することによつて(スラグ)/[鋼浴]のS分配率9.5~12.5が初期値Sに無関係に達成され、酸化精錬のわりには高い分配率が得られた。次にSバランスをとると、装入S量に対して鋼浴およびスラグ中のS量の和が小さいので、相当量のSは酸素ガス吹込み中に気相中に移行しているとみなした。そのS量の割合は初期S値が高いほど大きく、また酸素ガス流量が12~15Nm³/100kg造滓材と大きな値である場合に大きい。なお、造滓材を窒素ガスとともに吹き込んだ場合は気相中への脱Sは極くわずかであつた。酸素ガス吹込みで造滓材としてCaO-CaF₂を使用した場合、CaF₂が20~30%

のとき気相中への脱S量は最大となる。CaF₂に代つてボーキサイトを使用すると気相中への脱S量は減少し、SiO₂を代用するとさらに小さくなる。また各々のフラックス剤だけでは気相中への脱Sは起こらず、またCaOだけでは8~12%にとどまる。上記の最適酸素ガス流量でCaO-CaF₂の場合、各相へのSの分配割合は、初期S値が0.04%程度と低い場合には鋼浴中に70%で、それに比べ気相中では小さい。初期S値が0.15%の場合には、気相中に45%のS分が移行し、スラグ中のSの分配割合は小さくなる。塵ガスの分析の結果SO₂は検出されなかつた。

気相中への脱Sの機構は、 $(S^{2-}) + 1/2\{O_2\} \rightarrow (O^{2-}) + 1/2\{S_2\}$ であり、ガス-スラグ界面からS₂蒸気として気相中へ逃げる。次いで気相温度の降下に伴つて、 $S_2 + 2CO = 2COS$ 、あるいは局部的にSO₂が生じている場合があるとしても、 $SO_2 + 3CO = 2CO_2 + COS$ 、によつてCOSを生成することを引用文献の熱力学データを援用して説明した。(郡司好喜)

電気アーク炉によるスポンジ鉄処理の改良技術

(K. SCHERMER: Ironmaking and Steelmaking 2(1975) 3, pp. 188~192)

電気アーク炉内でスポンジ鉄を処理するためには、特殊な溶解技術の発達が必要であることが明らかとなり、基礎となる理論がすみやかに研究された。1969年に実施されたスポンジ鉄の溶解テストは、予想通りの成果をおさめたことが報告されている。主に、電気アーク炉内にスポンジ鉄を装入することによる影響について調べられた。また、種々のスポンジ鉄処理技術による操業結果と1973年5月3日から1974年9月30日までに40000tのスポンジ鉄を処理したDunswart Iron and Steel Works, Ltd (DISW)の操業結果とが比較された。DISWの電気アーク炉は、主として酸素を有効に利用して、スクラップ法におけるたいへん好ましい操業状況を得ていたが、スクラップの代わりにスポンジ鉄を装入すると、操業成績がことごとく極度に悪化することがわかつた。そこで連続的にスポンジ鉄、固体燃料そして生石灰を装入し、酸素を用いてCOやH₂を燃焼させ、その燃焼コントロールにマススペクトロメーターを用いる技術が1969年に確立されていたのでこれを適用した。この技術を用いて、DISWでは40000tのスポンジ鉄が全装入量に対して10~50%の割合で装入され、軟鋼ばかりでなく、0.8% C鋼が生産された。また、低炭素鋼における最終Sの値は、全チャージの80%がS 0.036~0.050%に含まれ、平均0.045%であつた。同鋼種に対するPの含有量は、全チャージの75%がP 0.011~0.025%にあり、平均0.018%であつた。この技術を用いた電気アーク炉は、他の用いないアーク炉に比べて、1hr当たりの出鋼量、電力消費量、電極および耐火物の消耗に好ましい結果を生み出していることが明らかとなつた。(福島克治)

溶鋼処理中のエネルギー消散と攪拌の間の考え得る関係

(K. NAKANISHI: Ironmaking and Steelmaking, 2(1975) 3, pp. 193~197)

溶鋼処理を行なう多くの装置においては、反応を促進

したり、鋼浴を均質化するために攪拌を与えることが望ましい。この際、混合現象をより定量的に把握することは操業の改善につながると考えられる。本研究では、水モデル実験を含めて4つの装置につき、溶鋼に与えられたエネルギーの消散速度と完全混合に要する時間との間にある関係を見出している。エネルギーの消散速度 $\dot{\epsilon}$ はW/tの器位で表わされ、各装置に対し次のように与えられる。

(1) Ar攪拌取鍋では、エネルギーはAr気泡の上昇によつて与えられ、 $\dot{\epsilon}$ は次式で表わされる。

$$\dot{\epsilon} = (0.0285 QT/W_g) \log(1+Z/148)$$

(2) ASEA-SKF装置では、エネルギーは低周波誘導攪拌によつて与えられ $\dot{\epsilon}$ は次式で表わされる。

$$\dot{\epsilon} = \frac{\omega}{2\rho\delta\pi^2v^2} \int_0^{2\pi\mu} dt \int_0^{\sigma} \left[\left(\frac{\epsilon}{2\alpha^2} + \frac{1}{\sigma} \right) \vec{I}^2 + \frac{\mu}{2} \vec{H}^2 \right] 2\pi r dr$$

(3) R-H脱ガス装置では、エネルギーは空槽より落ちてくる溶鋼の運動によつて与えられ、 $\dot{\epsilon}$ は

$$\dot{\epsilon} = 0.00835u^2 W/W_g$$

で表わされる。

(4) 水モデルの実験は、小規模の攪拌取鍋を用いているので、 $\dot{\epsilon}$ は(1)の式を用いて計算されている。

50t Ar攪拌取鍋、50t ASEA-SKF、100t RHおよび65kgの水モデルにつき、 $\dot{\epsilon}$ と完全混合に要する時間 τ の関係を求めると、装置の種類規模によらず、ある幅を持つて $\tau = 800\dot{\epsilon}^{-0.4}$ の式でまとめられることがわかつた。溶鋼処理中の乱流現象については、混合は浴バルクの循環によるより、主にうず拡散によるのではないかと考えられて来た。その場合、うず内の一循環に要する時間 τ_1 は、 $\tau_1 \propto (\lambda^2/\dot{\epsilon})^{1/3}$ で表わされ、本研究結果と近似的に一致する。したがつて、本研究は、混合がうず拡散の機構で説明できることを示したと考えられる。

(川上正博)

鉄の表面張力におよぼす酸素と硫黄の同時効果

(S. I. POPEL', et al.: Izv. Akad. Nauk SSSR Metall., (1975) 4, pp. 54~58)

SおよびOを含む溶鉄の表面張力を1550~1750°Cの温度範囲で測定し、SとOの影響を研究した。

0.0017%のOと0.0020%のSを含む鉄の表面張力 σ は1550°Cで1810、1750°Cで1740 MJ/m²となり、0.14%のOを含む溶鉄の1550°Cにおける σ は910 MJ/m³に低下した。

Fe-OとFe-Sの各系における温度係数 $d\sigma/dT$ はOおよびSの濃度の増加とともに負から正に変わり、その値も増加した。0.006% Oと0.004% Sを含むFe-OおよびFe-S系で $d\sigma/dT=0$ となつた。

ギブスの式から計算した飽和表面濃度は1550°Cで0.125% O、0.063% Sとなり、ほぼ0.1 at%に相当した。またOおよびSの吸着熱は21および10 kJ/moleとなつたが、吸着熱は元素の濃度増加とともに減少した。

Fe-S-O 3元素の表面張力を[at% O] + [at% S] = 一定として測定すると [O]/([O] + [S]) と σ の関係は直線とならず最小値のある曲線となつた。

この3元素では比較的強い化学的結合(Fe, FeO)と弱い結合(SO₂)をする電気陰性度の強い元素を含んで

いる。バルクの中では濃度が低いので相互作用は小さいが高濃度の表面では相互作用が大きくなる。O-Fe-S の結合では O-Fe-O あるいは S-Fe-S に比べて Fe の価電子が対称に移動せず、より電気陰性度の大きい O の方に移動する。そのため Fe と S の結合が弱くなり表面張力を低下させることになる。(郡司好喜)

鋼中の大型非金属介在物の起源と除去

(T. EMI: Scand. J. Met., 4 (1975) 1, pp. 1~8)

鋼塊中の 100 $\mu\phi$ 以上の大型介在物の起源には、① 鑄込前溶鋼中に懸濁しているスラグ、脱酸生成物、耐火物の溶損物、② 空気による注入流再酸化物、③ 造塊用耐火物の溶損物、④ 湯面被覆剤、が考えられる。厚板用高張力鋼 (C 0.15, Mn 1.25, Al 0.035%) を主体に、鋼塊中大型介在物への①~④の寄与と除去法を総合的に論じた。

①について Ca 系複合脱酸剤は、Al₂O₃ 主体の介在物を低融点の Ca-Al₂O₃ 系に変え球状化する。この時、大型介在物の全量は著しく減少する。したがって取鍋で溶鋼攪拌を行なわぬ時は有利だが、脱酸後 RH などで溶鋼を十分攪拌すると、Ca 系脱酸剤によらなくても大型介在物量は無視できる量 ($\approx 0.3\text{ppm}$) に下る。これに対し、②と③はほぼ類似組成の MnO-SiO₂-Al₂O₃ (1:1:1) を溶鋼中にもたらす。その量は、23 t 鋼塊を下注ぎする場合に、Ar シールを行なわないと②が約 240ppm、蠟石煉瓦を湯道その他に用いると③が約 600ppm にも達する。この大部分は湯道に附着たり鑄型内で浮上分離されるが、②③ともに同一比率で一部鋼内に留まれば、大型介在物への寄与は②が約 30% ③が約 70% となる。この比は、C と Mn が低く、Al が高い鋼種では、再酸化が増え溶損が減るため逆転する。

②と③の寄与は①より遙かに大きく、耐溶損性耐火物と Ar シールを用いても、鑄型内に導入される大型介在物量を減らすには限界がある。従って鑄型内での浮上を計るのが重要である。沈殿晶帯への集積を防ぐには高温鑄込のみでは不十分で、鑄込直後に始る湯面の過冷に基づく粒状晶のシャワリングを遅らせ、介在物浮上を助けるのが効果的であり、早期発熱高発熱量型抑湯パウダーを使うと便利かつ有効である。肌下に捕捉される大型介在物を除くには、鑄型内溶鋼流動、鑄型テーパ、下注湯口形状、湯上り速度、湯面被覆剤の組合わせが重要で、特殊湯口による低速鑄込を、上広鑄型で高粘度被覆剤を併用して行なうと好結果が得られる。(江見俊彦)

酸化鉄およびカルシュームフェライト中への CaO の固溶度について

(J. BERGGREN: Scand. J. Met., 4 (1975) 3, pp. 140~144)

固体マグネタイト (Fe₃O₄) 中への CaO の固溶度を 972 から 1251°C の間の 6 つの温度で、平衡酸素分圧を CO-CO₂ 混合ガスを用いて種々に変化させながら測定した。方法は、所定の組成に混合した Fe₃O₄ と CaO を一定の CO-CO₂ 混合ガス中で加熱焼結させたものを化学分析と X 線解析する。X 線解析によれば、格子定数は CaO の含有量の増加と共にあるところまで増加し、それ以上では一定となる。その境界が固溶度と定められた。なお、固溶度以上に CaO を添加した場合、別相の

存在が確かめられたが、その種類は酸素分圧によつて異なつた。文献によれば、二元系 FeO-Fe₂O₃ の組成は、P_{CO₂}/P_{CO} の比を一定に保てば温度によらず、ほぼ一定であるので、P_{CO₂}/P_{CO} を一定として、温度-CaO 含有量の形で状態図を作製した。それによると、共晶あるいは包晶温度で固溶度は最大となり、純 CO₂ ガス中で 4.85 wt%、また P_{CO₂}/P_{CO} が 50, 25, 10, 5 のときそれぞれ 3.0, 2.7, 2.3, 2.0 wt% であつた。このように固溶度は、マグネタイトが部分的に酸化されるに伴つて増加している。これはマグネタイトが酸化されるに従つて Fe³⁺ の割合が増加して Fe²⁺ の空孔ができその一部を Ca²⁺ がうめるためと考えられる。FeO の相対的含有量は P_{CO₂} の増加に伴ない減少するが、FeO と CaO の総量は P_{CO₂}/P_{CO} の比によらずほぼ一定であることがわかつた。一方、この総量は濃度によりかなり変化する。FeO% を一定に保つという条件では、二価金属酸化物の総量は 1155°C までは温度の上昇と共に増加し、それより高温では減少した。この 1155°C という温度は、CaO-FeO-Fe₂O₃ の関与する包晶温度とほぼ一致している。(川上正博)

米国における製鋼技術の現状と操業結果

(W. RESCH: Stahl U. Eisen, 95 (1975) 15, pp. 689~697)

米国鉄鋼業界がおかれている経済的立場と、日本、西独、ソ連などとの比較から米国鉄鋼業の特殊性について議論したもので、米国における製鋼プロセスの発展、代表的ないくつかの工場のレイアウト、BOP プロセスについての操業データ、転炉のライニング法、Q-BOP (OBM) プロセスと電気炉製鋼法の重要性及び、連続鑄造法の発展などについて詳細に記述した。

世界で最大の鉄鋼生産国である米国の鉄鋼業は、国内における市場の特殊性及び、経済的諸背景から、小規模な製鉄所が数多く、それに伴つて連続鑄造設備が発達しており、多様性に富んでいる。

LD 転炉の炉容の推移をみると、日本及び、西独においては、近年大型化の傾向が強くなつてきているのに反して、米国においては、その傾向は顕著ではなく、生産量に関しても日本、西独における 1973 年の転炉鋼の生産比率が全生産量に対して 70~80% を占めているのに対して、米国においては 55% と、依然として平炉鋼が 27% を示しており、電気炉鋼の比率も近年、相当量増大しつつある。一方、Q-BOP (OBM) プロセスは、V. S. Steel 社の Gary 製鉄所において 1971 年の 30 t パイロットプラントに端を発し、1973 年には、Q-BOP プロセスによつて月産 23 万 t 生産され、[P]: 0.006~0.008% [N]: 0.0017% と、低磷、低窒素鋼が生産されている。

また、米国における連続鑄造設備は 1962 年のブルーム連鑄機からスタートし、1974 年には、49 カ所の製鉄所において、ブルーム、スラブ合計で、年産 2300 万 t の生産能力となつている。(村上勝彦)

一 性 質

高強度鋼における水素の侵入に及ぼす研磨液の影響

(K. B. DAS and P. A. PARRISH: Corrosion-NACE, 31 (1975) 2, pp. 72~74)

高強度鋼 4340 の研磨加工中において研磨液などの化学反応において発生した水素が鋼中にどの程度侵入するか検討した。

試料は強度 175~200 kg/mm² の 4340 鋼である。研磨加工における潤滑液として油およびソルブルオイル水にそれぞれ Cl および S 添加して用いた。研磨の程度は低荷重と高荷重の 2 種である。研磨後の試料は沸騰アルカリ液、熱蒸留水、蒸留水、乾燥空気により十分に洗浄した。水素分析は金属薄膜を利用した高感度水素分析システムによつて行ない、分析試料の大きさは 0.63 cm である。

研磨前の鋼中の水素は 1.49±0.15 ppm また 650°C ×3 hr 真空焼鈍材は 0.98±0.20 ppm であった。これら 2 種の鋼材を各種の潤滑液を用いて研磨するとソルブルオイル水の場合は中性および S 添加剤で水素の増加がみられたが Cl 添加では未焼鈍材で水素量が減少した。油の場合はいずれの添加剤でも水素が増加した。油およびソルブルオイル水ともに S 添加のときは 4~6 ppm の水素量を示した。また荷重の方法の影響はみられなかった。研磨後の試料の表面と内部の水素量を比較すると水素濃度は表面から内部へと傾斜していた。

焼鈍の有無にかかわらず高強度鋼を各種の潤滑液で研磨加工すると、鋼中に水素が侵入する場合があります、とくに S 添加した潤滑液では水素量 6 ppm と多量に侵入し、水素脆性を生じる可能性があります、さらに検討する必要があります。(内堀勝之)

鋼の疲労クラック伝播時におけるサブ題界劈開の成長の作用に関する考察

(C. J. BEEVERS, et al.: Metal Sci. J., 9 (1975) 3, pp. 119~126)

Mn 量の異なる中炭素鋼および高 N 軟鋼の疲労クラック成長過程における劈開破壊の作用を検討した。

中炭素鋼の成分は 0.55% C, 0.66% および 2.23% Mn 鋼であり、降伏点はそれぞれ 434, 753 MNm^{-3/2} と異なるが K_{IC} はそれぞれ 50, 42 MNm^{-3/2} と同程度である。軟鋼は 0.07% C, 0.33% Mn, 0.021% N である。これらの鋼を応力比 $R=K_{min}/K_{max}$ (K_{min} , K_{max} はそれぞれ最大、最小応力時の応力拡大係数), $R=0.05\sim0.73$ と変化させて疲労試験を行なった。

疲労クラックの成長機構に劈開破壊が含まれないときはクラックの伝播速度は平均応力に鈍感であり、この低成長段階すなわちストリエーション成長段階ではクラック成長速度曲線 $da/dN=C\Delta K^m$ (da/dN はクラック成長速度, $\Delta K=K_{max}-K_{min}$, C , m は一定) においてほぼ直線関係がえられ、中炭素 0.66% Mn 鋼では $m=2.5$ である。一方、クラックの成長時に劈開破壊が含まれると伝播速度は増大し、平均応力の効果がみられ、成長曲線の立ち上りが急になり、疲労破壊から不安定破壊への移行がみられる。

破面の様相もマクロ的には通常の疲労段階と急進破壊の境界が 0.66% Mn の場合は明確に認められるが 2.23% Mn の場合は不明りようである。ミクロ破面においても成長速度の大きいときに破壊形態の相違がみられ、2.23% Mn では R の如何にかかわらず $K_{max}>20$ MNm^{-3/2} で劈開破壊が急増する。

軟鋼の場合は結晶粒度がクラックの伝播挙動に影響を及ぼす。(内堀勝之)

Cr-Mo-V 鋼の強度・延性におよぼす各種熱処理の影響

(H. R. TIPLER, et al.: Metals Technology, 2 (1975) 5, pp. 206~219)

火力発電用蒸気管、タービン翼車、タービンケーシングなどに利用されている Cr-Mo-V 鋼は延性が低いため幾多の問題をなげかけている。このため Cr-Mo-V 鋼の延性について総合的な研究を行なった。試料は広く工業的に作られている 1Cr-1Mo-0.25V 鋼と 0.5Cr-0.5Mo-0.25V 鋼の 2 鋼種を使用した。これらの鋼の使用時における延性の挙動を調べるために熱処理、組織、クリープおよびクリープ破断強さ、破断伸び、破断特性などの相互作用を研究し次のような結果を得た。

1. 伸びと破断強さは熱処理によつてかなり変化させることができる。また熱処理をうまく行なえば最高の強さと延性が得られる。
2. 溶接条件に類似するような高温からの焼入れはいちじるしく延性を低下させる。
3. 粒界破壊がおきると破断伸びは 20% 以下になり、球型の空洞が形成されたときには 8% 以下になる。
4. 空洞が最初に観察されるときはクリープひずみは熱処理と応力条件によつて決定され、溶接熱影響部のような組織を示すときは 0.1% 程度の低い値になる。
5. 空洞が最初観察されるまでに生じるクリープひずみは破断時における延性が増加するにつれて増加する。この関係は使用中の部品の寿命を推定するのに役立つだろう。
6. ある破断延性に対しては、空洞発生時のクリープひずみは鋼の化学成分によつて変化する。
7. クリープ中において、空洞が存在する時間は破断伸びが増加するにつれて減少する。
8. クリープ損傷の累積速度は応力と冶金学的因子に依存しているものと思われる。従つてその速度を制御することも可能である。(土山友博)

高温における構造材料と液体金属との相互作用

(K. NATESAN: Met. Trans., 6A (1975) 6, pp. 1143~1153)

液体金属冷却高速増殖炉 (LMFBR)、核融合炉 (CTR) および磁気流体 (MHD) 発電装置の構造材料は Na, Li などの液体アルカリ金属との共存性がよく、長時間高温に耐え、しかも大きい温度勾配、熱サイクルおよび熱射に耐えることが要求される。LMFBR および CTR の構造材としてオーステナイト系ステンレス鋼、Cr および Mo の含有量が少ないフェライト鋼、Ni 基合金および高融点金属、合金が用いられ、考えられたりしている。この解説は LMFBR および CTR の構造材料と液体 Na および Li との相互作用を金属元素および非金属元素の質量移行に分けて考察し、液体 Na に浸せきしたオーステナイト鋼の脱浸炭、微細組織および機械的性質をとくに詳細に説明している。

金属元素の液体金属中への溶出速度は溶出元素の溶解度、温度および固液界面の流体力学的条件によつてきまり、さらに液体金属の酸素濃度に依存する。オーステナイト鋼は液体 Na 中では金属元素の質量移行がはげしくないため Na 中の酸素濃度の抑制によつて腐食速度を下げる方法で使用可能であり、一方液体 Li 中では金属

元素の質量移行がはげしいため 500°C 以上の温度では使用条件が制限される。

酸素、炭素および窒素のような非金属元素の化学的活量の差による質量移行は重大な問題である。これは、熱力学データから計算される、非金属元素の固体中濃度の液体金属中濃度に対する比、分配係数から予測され、この値が小さい場合には、たとえば液体 Na 中の鋼材の脱炭のように固体の機械的強度が低くなり、しかもある値以上の非金属元素を含む固体、たとえば Nb-Li 系の Nb の粒界に液体金属が侵入することもある。この値が大きい場合には非金属元素の侵入によつて固体がぜい化し、固体の表面に化合物が生成することもある。

(鈴木 正)

1000°C におけるインコネル 617 のクリープ破断特性に及ぼす He 雰囲気の効果

(Y. HOSOI and S. ABE: Met. Trans., 6A (1975) 6, pp. 1171~1178)

金属のクリープ特性に及ぼす雰囲気の効果は非常に複雑であるが、一般に空気中では他の雰囲気と比較してクリープ抵抗は大きいと考えられる。本研究はインコネル 617 を用い He 中及び真空中でクリープ抵抗を減少させる雰囲気因子を明らかにする目的で行なわれたものである。

実験は超高純度 (99.9999%)、市販純度 (99.995%) He, 50~1000 ppm O₂-He 及び真空の各雰囲気中で 1000°C、応力 3.5 kg/mm² でクリープ試験を行なった。試験片は平行部 30×6φ mm、全長 82 mm である。

超高純度、市販純度 He 雰囲気下でのクリープ挙動は空気中とほとんど一致する。しかし He 中の O₂ 濃度を 500 ppm まで増加するとクリープ速度は増し、O₂ 濃度 1000 ppm で再び減少して空気中でのクリープ速度の値に近づく。He 中の O₂ 濃度の変化に対応して、クリープ破断時間と脱炭挙動の間にはよい相関性がみられる。脱炭層は超高純度と市販純度の He 及び空気中ではほとんど認められないが、500 ppm の O₂ を含む He 中では 127 hr で深さ 1 mm にも達する。

真空中でのクリープ速度は圧力の低下とともに増加し、10⁻² mmHg で最大のクリープ速度並びに最短のクリープ破断時間を示す。圧力をさらに低下するとクリープ速度と破断時間は再び回復し、9×10⁻⁴ mmHg で空気中での値とほぼ一致する。クリープ破断特性と脱炭挙動の間の相関性は He 雰囲気の場合と同様であり、板材を応力をかけず 10⁻² mmHg の圧力下で 127 hr 加熱すると脱炭層は試料断面全域に達する。クリープ特性への脱炭の効果を明らかにするため応力をかけず圧力 10⁻² mmHg で 161 hr 加熱し脱炭した試片を空気中でクリープ試験したところ空気中でさえもクリープ速度は大きな値を示す。また圧力 10⁻² mmHg で脱炭処理した試片と市販純度 He 中で同時間処理した試片の歪み速度 2.8×10⁻⁶ s⁻¹ の流れ応力は 1 kg/mm² も異なり、脱炭がクリープ特性の劣化に重要な効果をもつことがわかる。

(武田修一)

中程度の歪速度でのオーステナイト鉄の塑性変形

(P. J. WRAG and M. F. HOLMES: Met. Trans., 5A (1975) pp. 1189~1196)

鉄および鉄合金のオーステナイト状態での定歪速度引張試験を帯溶融精製鉄、電解鉄、Fe-0.05% C および Fe-5.2% Mn 合金の種類を用いて行なった。試験温度は 910~1100°C、歪速度は 2.8×10⁻⁵~2.3×10⁻² s⁻¹ の範囲で行ない。試験前の焼なまし温度の影響についても調べた。試験片は径 3.2 mm、標点距離と径の比 11.5 である。試験は 0.1 torr の高純度アルゴン中に行なった。アルミナワッシャーとチャック部に使用して、試験片に温度勾配がつかないようにした。

試験中に再結晶が起こるので、塑性挙動は歪量が高々 0.10 以下の範囲に限られてしまう。

5% 流れ応力 $\sigma_{0.05}$ は試験温度が高いほど、歪速度 $\dot{\epsilon}$ が小さいほど小さくなる。1350°C での変形は定常状態に近く、 $\sigma_{0.05}$ は $\dot{\epsilon}$ の 0.195 乗に比例する。加工硬化パラメータ $n \equiv d \log \sigma / d \log \dot{\epsilon}$ は、 $\dot{\epsilon}$ が大きいほど大きくなる。試験前の焼なまし温度 T_A の影響を 950°C 試験で調べると、 T_A 高くすると 1100°C までは $\sigma_{0.05}$ は増加し、 n は減少するが、さらに T_A を高くすると $\sigma_{0.05}$ は減少し、 n は増加する。後者の影響は T_A を高くすると結晶粒が大きくなることによる。結晶粒成長は電解鉄の場合 1250°C 以上で著しく、 T_A が 1850°C となると試験片の横断面の結晶粒の数は 1~2 個となつてしまい、塑性挙動は典型的な多結晶材料のそれとはかなり異なる。このような場合の塑性挙動から多結晶のそれを推定する方法を考案した。帯溶融鉄の $\sigma_{0.05}$ はその他の合金のそれより小さい。Fe-0.05% C および Fe-5.2% Mn 合金の $\sigma_{0.05}$ は電解鉄のそれより僅かに大きい。帯溶融鉄と電解鉄との差は微量不純物元素によるもので 1350°C での試験でもこの差が明確に現れる。この差は主に結晶粒成長が起こり難くなることによるものである。0.05% C 添加は $\sigma_{0.05}$ を僅かに大きくする効果があるが、5.2% Mn 添加の固溶強化は高温では無いといつてよい。

(菊池 実)

中程度の歪速度でオーステナイト鉄を引張変形したときの再結晶開始

(P. J. WRAG: Met. Trans., 6A (1975) 6, pp. 1197~1203)

通常、再結晶は低温で変形した結晶を高温で焼なましとき問題となる。変形温度が高いと変形と再結晶が同時に起こる。本研究は帯溶融精製鉄、電解鉄、Fe-0.05% C および Fe-5.2% Mn のオーステナイト状態 (950~1250°C) で、歪速度を 2.8×10⁻⁵~2.3×10⁻² s⁻¹ の範囲で引張試験を行なったときの変形中の再結晶開始について調べたものである。

得られた結果は次のように要約される。

1) オーステナイト鉄を変形した場合再結晶を遅らせるためには、a) 歪速度を大きくする。なお、さらにこれを非常に小さくすることも目的に合う。b) 変形温度を低くする。c) 変形前の焼なましを高い温度で行なう。d) 合金濃度を高くする。本実験の歪速度の範囲ではネッキングが起こる以前に再結晶が起こらないようにすることは困難である。

2) 再結晶開始時の歪 ϵ_R は歪速度 $\dot{\epsilon}$ 、変形温度 T_D に複雑な仕方で依存するが、おおまかには $\dot{\epsilon}$ が小さいほど、 T_D が高いほど ϵ_R は減少する。再結晶開始時の流

れ応力 σ_R は ϵ_R より $\dot{\epsilon}$ および T_D と簡単な関係があり、 $\dot{\epsilon}$ が大きいほど、 T_D が低いほど σ_R は大きくなる。

3) 再結晶開始直前に応力を一部除荷してリラクゼーション試験を行ない、再結晶開始までの潜伏期間を調べると、再結晶過程は応力に依存し、応力が高いほど潜伏期間が短くなる。

4) 以上の再結晶開始過程の試験条件、合金組成依存性は、再結晶はストアドエネルギーが臨界値に達するときに起こると考えれば、ストアドエネルギー蓄積率の差異ということで定性的には説明できる。

(菊池 実)

Ni-Cr 合金に添加した Mo の硫化特性に及ぼす影響

(D. J. YOUNG et al.: Met. Trans., 6A (1975) 6, pp. 1205~1215)

Ni 基超合金のマトリックスは、高融点金属の添加により固溶強化された Ni-Cr γ 相である。その高融点金属の添加が、それら合金の硫化特性にどのように影響を与えるかを知ることは重要である。本論文は、700°C において、 H_2 - H_2S 混合ガスと γ 相 Ni-Cr 合金との反応に及ぼす Mo 添加の影響を、Mo 無添加の Ni-Cr 合金の硫化にみられた次の3つの状態(条件)について調べたものである。a) 広範囲な内部硫化層がみられる状態 ($4 \times 10^{-12} \leq P_{S_2} \leq 2 \times 10^{-10} \text{atm}$) b) 溶融 $Ni_{3+x}S_2$ 相が形成される状態 ($P_{S_2} \sim 8 \times 10^{-8} \text{atm}$) c) 反応生成物として、大きな拡散能を持つ Cr_3S_4 からなる固体外部スケールを生ずる状態 ($8 \times 10^{-8} \leq P_{S_2} \leq 6 \times 10^{-5} \text{atm}$)。

試料は、アーク溶解法により溶製した γ 相の Ni-20Cr-(2 Mo, 5 Mo), Ni-30Cr-(5 Mo, 10 Mo) の4種類を用いた。硫化反応速度は熱天秤を用い、硫化された合金の形態は顕微鏡組織観察により、また、反応生成物の同定とその組成は、X線回折および EPMA により調べた。

その結果、 γ 相 Ni-Cr 合金への Mo の添加は、前記の3つの状態(条件)において、4つの異なった方法で合金の硫化挙動に有益な影響を与える。a) ①内部硫化において、拡散の相互作用により、S の合金中を拡散する速度を減少させ、それによつて合金の内部硫化速度を減少させる。この効果を生ずるには、5wt% Mo の添加で十分である。b) ② Mo は溶融硫化物形成の S ポテンシャルの範囲を狭める。5wt% Mo の添加で溶融硫化物の存在範囲を狭め、10wt% Mo の添加で溶融硫化物は全く生じなくなる。c) ③ MoS_2 は Cr_3S_4 と共存し、2相からなる層を形成する。その層中の MoS_2 粒子は外側への金属の拡散の障害物として働き、外部の固体硫化物層の成長速度を減少させる。 MoS_2 を形成するには、5wt% Mo の添加で十分である。④ Mo は、 Cr_2S_3 中に溶けこみ、外側への金属の拡散速度を減少させる。その効果は、2wt% 程度の低い Mo 濃度の合金に観察され、侵入型位置に入る金属イオン原子の濃度低下によるものと考えられる。

(浜上和久)

γ' 析出型 80% Ni-20% Cr 合金のクリープ変形

(B. BERGMAN: Scand. J. Met., 4 (1975) 3, pp. 97~108)

γ' 、すなわち、 $Ni_3(Al, Ti)$ で析出硬化した 80% Ni-20% Cr 合金の 700°C と 750°C のクリープ変形特性を研究し、変形の機構を考察した。

用いた合金は4種類で、1) Ti を含まず γ' と γ のミスマッチがない合金、2) と 3) Ti を含み、 γ' と γ の間に 0.5% のミスマッチがある合金、および 4) γ' を析出しない合金である。1)~3) の γ' 量は 700°C で 10%、750°C で 5% である。

γ' 粒子の成長は、Ostwald 成長機構に従うが、予想に反してミスマッチのない合金 1) の成長速度は 2)~3) の合金のそれより大であった。

1)~3) の合金では、 $\log \sigma$ 対 $\log \dot{\epsilon}$ のプロットは2つの直線で表われ、応力 (σ) の大きな範囲では σ の変化による $\dot{\epsilon}$ の変化が大で、 σ の小さな範囲では σ の変化による $\dot{\epsilon}$ の変化が小さい。高応力側では、転位が γ' 粒子を切断するか、Orwan の機構で進むが、低応力側では、部分的な上昇運動によつて転位が γ' 粒子を通過する。これはクリープを途中で中止急冷した試験片の透過電顕観察から結論されている。

回復クリープ中の内部応力が、粒子による分 (σ_p) と転位による分とに分離する考え方から、 A を定数として、

$$\dot{\epsilon} = A(\sigma - \sigma_p)^4$$

を得た。高応力側では σ_p は粒子径により変化するが応力にはよらず、低応力側では σ_p は 0.7σ で、粒子径に依存しないと理論的に結論し、実験結果をよく説明すると述べている。

(山崎道夫)

工具鋼の破壊靱性におよぼす介在物の影響

(K. ERIKSSON: Scand. J. Met., 4 (1975) 3, pp. 131~139)

破壊過程における介在物の影響を調べるときには、強度水準を揃えるとともに、介在物の形状、大きさ、体積率などを正確に知る必要がある。介在物の測定法には超音波法、QTM (Quantimet Television Microscope) 法などがあるが、 $1 \mu\text{m}$ 以上の大きさのものを検出できる QTM 法が現在、最も優れている。ここでは、低合金冷間加工用ダイス鋼である SIS 2140 (AISI OI 相当) における介在物の影響を研究した。供試材は実用材 c (P: 0.005%, S: 0.005%) と I (P: 0.021%, S: 0.015%) II (P: 0.013%, S: 0.006%) である。試料を 810°C から油冷した後 1 hr ずつ 2 度焼もどしをおこない HRC (ロックウェル C 硬さ) で 30~60 のものを得た。QTM 法によつて体積率を求め、C: 0.048%, I: 0.113%, II: 0.201% であつた。形状は、球状もしくは長くのびた形状のもので種類は、 MnS , Al_2O_3 などであつた。これらについて破壊靱性値を求め、また破面観察もなつた。

結論として、この鋼種では介在物は、破壊靱性の点からみると空隙とみなすことができ、それが破壊過程に及ぼす影響は微視的な破壊様式の違いによるということがわかつた。

介在物の存在による破壊靱性値の低下は、平面応力-平面ひずみ混合状態では、40% と最も著しく、平面応力状態では 20% と少なくなり、平面ひずみ状態では 20~0% で硬度が増すにつれて 0% に近づいた。また HRC 50~60 の間では、介在物の有無にかかわらず破壊挙動に差異がみられなかつた。介在物を含む場合、靱性値と断面収縮率が共に低下するのは、クラック先端における軸応力状態と有限変形の組みあわせによるものである。

(長井 寿)

破壊靱性に及ぼすノッチの鋭さと側溝の影響

(E. SMITH and B. M. PATCHETT: *Welding J.*, 54 (1975) 6, pp. 169S~177S.

衝撃試験片のノッチを鋭くしたり、側溝をつけることによつて試験値の精度が向上した。

試料は 38 mm 厚さの Hyplus 鋼である。化学成分は 0.17% C, 0.29% Si, 1.54% Mn, 0.10% V である。シャルピー衝撃試験片の高さを 10 mm, ノッチの深さ 2 mm, 断面積を 80 mm² と一定にし、ノッチの鋭さおよび側溝の深さを変化させた。ノッチの鋭さは通常の V ノッチと SiC 砥石によつて 0.15 mm 幅のスリットとし、また側溝の深さを 0~2 mm として試片を作成し 10 ft lb の小型ハンマーによつて衝撃試験を行ない各打撃回数とクラックの挙動との関係を調査した。

ノッチを鋭くすると吸収エネルギーと Lateral expansion は減少するが破面遷移温度はあまり変化しない。側溝が浅いときはクラックは平面ノッチの中央部で発生し、一方、側溝が深くなると両端付近で発生する。応力が集中したノッチの底部の中央域の増加は試片の厚さの関数となるので、側溝をつけることは試片の厚さを変化させた場合と似たような効果がある。また深さ 1 mm までの側溝およびスリットノッチはともに遷移温度域の衝撃値のばらつきを減少させ、とくに深さ 1 mm の側溝と 0.15 mm 幅のスリットノッチを付けたシャルピー試験片の衝撃値のばらつきは通常の 2 mm V ノッチ試験片に比較して標準偏差を平均値で割った値が 60% 減少し、衝撃値の精度向上に有効であることが判明した。

(内堀勝之)

—物理冶金—

高ニッケル鋼のオーステナイトの熱的安定化について

(T. K. SANGAL et al.: *Metal Sci. J.*, 9 (1975) 3, pp. 135~139)

Fe-24Ni-0.5C (24N 鋼, 晶癖面は {2, 5, 9}_γ, Fe-19Ni-0.5C (19N 鋼, 晶癖面は {2, 5, 9}_γ も含むが {2, 2, 5}_γ が主) におけるオーステナイト (マルテンサイトと共存) の熱的安定化現象を研究した。両鋼種とも変態途中の深冷温度に保持すると安定化が生じるが、保持温度より十分近くなると変態曲線は深冷保持しない場合の曲線に近づく。20°C に保持すると両鋼種ともマルテンサイト量が多いほど安定化度 Q (M_s 点の降下温度) が大きくなるが、19N 鋼では Q は保持時間とともに徐々に大きくなり約 24 hr で最大となる。24N 鋼では Q は 5 min 以内で最高値に達し、さらに保持すると減少する。またマルテンサイト量が多くなると爆発的変態の前にゆるやかな変態が生じるが 19N 鋼の方がその傾向が強い。20°C 保持の際の電気抵抗および飽和磁化の変化を測定し Q と比較すると、オーステナイトの安定化とマルテンサイトの焼もどしとは相関のないことが分つた。他の研究者の結果も参考にして考察すると、結局、室温より十分低い温度における安定化はマルテンサイト葉の周囲に生じる応力場の緩和によるものであり、温度が高くなると C の拡散が安定化の重要な要素となつてくる。ことが考えられる。本研究では {2, 5, 9}_γ マルテンサイトの方

が安定化されやすいことが分つたが、{2, 2, 5}_γ や {1, 1, 1}_γ に比べ {2, 5, 9}_γ の方がコバリアント面の数が多いので、もし安定化がマルテンサイトの成長が妨害されることによつて生じるとするならば、{2, 5, 9}_γ マルテンサイトの方が安定化されにくくなる。したがつて安定化はマルテンサイトの核生成が妨害されることによつて生じることが示唆される。(柴田浩司)

磁気を利用した新しいオーステナイトの変態測定装置

(H. NEVALAINEN: *Scand. J. Met.*, 4 (1975) 4, pp. 150~152)

オーステナイトの分解を測定する従来の熱膨張型装置では、試料と検出部の接触を保つことが必要であり、急冷の場合などこの点が特に問題であつた。この難点を避けるため、電気抵抗、X線回折あるいは磁気測定による方法が考案されたが、いずれも十分でなかつた。ここに新しい透磁率法を紹介する。

本装置は、電子式透磁率計と一定速度で試料を加熱冷却する操作部とから成る。試料は共振回路のコイル中にあり、オーステナイトの分解が始まれば透磁率が変化する (ただし分解温度はキュリー点以下とする) ので、コイルのインダクタンスは変る。この結果共振周波数に変化し、それは直ちに直流電圧に変換され、記録される。操作部は 750 W スポットライト型赤外線ヒーター、ガラス製保護管、試料台、温度制御部、およびプログラム設定部よりなる。試料は直径 5~7 mm, 厚さ 0.5~1 mm の円板で、試料台の上についている白金製のピンにスパーク溶接される。また測温用に 0.1 mm 径の白金-白金ロジウム熱電対が溶接される。

つぎに試料は保護管に入れられ、コイルの最も感度の高い位置にセットされるが、この位置は丁度赤外線ランプの焦点になつている。加熱中は Ar ガスが保護管中を流れる。冷却速度は、ガスの速度やランプの電流を調節することにより実際の冷却曲線に合せることができる。

冷却中における溶接部の測温の遅れは、熱電対の径を 0.1 mm とすることによつて避けることができる。温度の較正はフェロパック E のキュリー点により行なわれ、±2°C 以内であつた。透磁率計の応答時間は周波数 50 Hz の場合約 0.02 sec である。強磁性相の定量は無理であり、変態の間始と終了の指示にのみ使用される。相の検出精度は、試料の質量に応じて 0.2~2% である。

(渡辺 敏)

17% Cr 鋼中の Cr₂N の析出(K. A. BYWATER and D. J. DYSON: *Metal Sci. J.*, 9 (1975) 4, pp. 155~162)

フェライト中に生成する六方晶の針状析出物 Cr₂N の結晶学的特徴を 17Cr ステンレス鋼 (0.05% C-0.04% N-17% Cr) を用い、電子顕微鏡により調べた。それによると、Cr₂N の方位関係は Burgers と Jack の関係

$$(0001)_{Cr_2N} // (011)_\alpha$$

$$[11\bar{2}0]_{Cr_2N} // [11\bar{1}]_\alpha$$

を満足している。またその成長方向は $\langle 311 \rangle_\alpha$ ($11 < 10\bar{1}0 \rangle_{Cr_2N}$) 方向である。一方従来の研究によると、Mo₂C の成長方向は $\langle 100 \rangle_\alpha$ 方向である。これらはいずれも析出物とマトリックスの原子間距離の整合歪および弾性歪エネルギー密度 W

$W=1-2E\epsilon^2$ (ϵ :析出粒子近傍の局部ひずみ;
 E :ヤング率)

が最小になる方向に一致しており、面間隔の整合歪が最小になる格子面の垂直方向を成長方向とする説は正しくないことがわかった。また Mo_2C の方位関係は Pitsch と Schrader の関係

$$\begin{aligned} (0001)_{\text{Mo}_2\text{C}} // (011)_\alpha \\ [11\bar{2}0]_{\text{Mo}_2\text{C}} // [100]_\alpha \end{aligned}$$

で表わされる。従つて M_2X 型析出物の方位関係は、原子間距離の整合歪が最小になる成長方向を結晶方向の関係として含んでいることがわかる。次に制限視野回折図形によると、 Cr_2N は六方晶規則格子を有している。規則格子が生成する理由として、格子間のすき間が C および N 原子で満たされることによる歪エネルギーの低下が考えられる。(宮地博文)

Fe-Mn-Ni 系マルテンサイト鋼の焼もどしについて

(B. A. JULLER & R. D. GARWOOD: Metal Sci. J., 9 (1975) 5, pp. 210~213)

0~4% の Mn を含む Fe-0.7% N 鋼 (組織はラス状マルテンサイト) において、電気抵抗測定により 80°C ~160°C での焼もどし過程を研究した。式 $1-\exp(-kt)^n$ を用いて結果を整理すると、0% Mn 鋼では $n=0.35\sim 0.5$ 、0.5~2.0% Mn 鋼では $n\approx 2/3$ 、4% Mn 鋼では $n=0.5$ となつた。 $n=2/3$ の過程は N 原子の転位への偏析に相当し、0% Mn 鋼ではこの過程が焼入れ中および実験操作中にほとんど終了し、焼もどし時には $\alpha''(\text{Fe}_{16}\text{N}_2)$ の析出 ($n=1/2$) が進行する。これは 0% Mn 鋼では N の拡散に対する Mn の抑制作用が働かないためである。侵入型原子の転位への偏析に対する Harper の式に結果をあてはめると、N の拡散の活性化エネルギーは Mn 量を 0.5% から 2.0% まで変えても変化しないことが分つた。(ただし、この際 Mn 量によりラス状マルテンサイトの転位密度は変わらないと仮定した。) したがつて、N の拡散に対する Mn の抑制作用は前指数値の変化に原因があることが分かる。焼もどし過程の見かけ上の活性化エネルギーを求めると、4% Mn 鋼のそれは 0~2.0% Mn 鋼の場合に較べ大きく、その差 (0.39 eV/atm) は pair になつている Mn 2 原子と N との相互作用エネルギーの値に近い。このことから、4% Mn 鋼において N の転位への偏析の過程が観察されないのは、pair になつている Mn 2 原子と N との強い相互作用によるものであると考えられる。(柴田浩司)

中高温酸化によりステンレス鋼上に生成した酸化被膜への ESCA の応用

(I. OLEFJORD: Metal Sci. J., 9 (1975) 6, pp. 263~268)

18Cr-10Ni-1.8Mn ステンレス鋼を 25~800°C の範囲で 1 気圧または 0.2 気圧の酸素中で酸化させ、その酸化生成物の被膜を ESCA を用いて調べた。被膜の深さ方向の成分の変化はアルゴンイオンによるイオンエッチングを用いて調べた。この結果は、オーステナイト鋼の酸化生成物は、速度論的反応と熱力学的反応の競合によつて決定されるという従来の仮説を実証した。すなわち、室温での酸化の生成物の主成分は鉄の酸化物であつた。これは金属表面のごく近傍のクロムはただちに消費され

て酸化物になるが室温近くでの原子の易動度は極度に小さいため消費されたクロムを補給することができず、それ以上クロムの酸化物は生じない。したがつて酸化生成物は主として表面に存在する金属、すなわち鉄の酸化物となる。一方高温では、易動度が十分大きくなるため、内部から表面への原子の補給が容易であるため、より反応性の高い金属、すなわちクロム、マンガンが酸化生成物の主成分となる。特に 500°C で等温酸化させた実験では、この遷移がはつきりと示された。すなわち短時間での酸化では鉄の酸化物が主成分であつたが、長時間酸化するとクロムとマンガンが成分中に多くなつた。このように ESCA は薄い酸化膜の研究には非常に有用であり、しかも比較的容易に酸化生成物の化学状態を知ることができる。非伝導性の酸化物の場合は荷電により、ピークが広がらなつたり位置がずれたりすることが問題になつたが、これは補正用の金属 (この場合は金) を表面にスパッタリングにより部分的に、蒸着することにより補正することができた。またイオンエッチングは酸化物によりスパッタリングの効率が異なるため、情報源としては正確さが欠ける点はあるが、少なくとも深さ方向の定性的な成分変化についての情報は得ることができた。

(吉原一紘)

—そ の 他—

造塊および分塊法によるスラブ製造費に関する技術的経済的検討

(C. WAGNER et al.: Stahl U. Eisen, 95 (1975) 15, pp. 697~701)

扁平鋼塊の鑄造から分塊圧延でスラブを製造するまでの工程の経済性を調べるため 3 つのモデルを立ててケーススタディーを行なつた。

モデル A は年産 150 万 t、モデル B は年産 300 万 t、モデル C は年産 500 万 t とし、それぞれのスラブ製造コストを計算した。諸経費の内訳はドイツ鉄鋼業の規格に基づいて分類し、その金額は 1973 年の価格に基づいて計算した。

製造費は主として人件費、燃料費、副燃料費、作業材料費、保守補修費およびキャピタルコスト (減価償却+利子) である。対象となる工程は鑄造、型抜、均熱および分塊であり、この工程に従つて上記の各費用についてまず原器位を詳細にモデル毎に検討し、さらに各費用の原単価を計算した。

この結果では製造費は生産能力が増大するほど減少している (A: 50.18DM/t, B: 37.11DM/t, C: 28.23DM/t)。

さらに各モデルの操業率を変化させ、製造費がどのように変化するかを調べた。この計算を行なうに当たつて、各費用の固定分と変動分の占める割合が見積られた。製造費は操業率が低下して来ると漸次増大し、製造量によつて経済性の最適値を示す工場能力があることが示された。150 万 t/年以下のスラブ生産であれば、製造費が最小となるのは最も小生産能力のモデル A であり、150 万~300 万 t/年では中間生産能力のモデル B が有利となり、300 万 t/年以上の生産であればモデル C が最も経済性が高い。(榎井 明)